

WEST

 Generate Collection Print

JP 60-163982

T

L16: Entry 25 of 69

File: JPAB

Aug 26, 1985

✓ PUB-NO: JP360163982A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60163982 A

TITLE: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR SEALING

PUBN-DATE: August 26, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMASE, YUKIO

MORI, ATSUSHI

TSUDA, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON SODA CO LTD

APPL-NO: JP59017165

APPL-DATE: February 3, 1984

US-CL-CURRENT: 523/466

INT-CL (IPC): C09J 3/16; G02F 1/133; H01B 3/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. excellent in screen printing workability, adhesive and sealing properties, cold/hot cycle resistance and affinity for liquid crystal.

CONSTITUTION: The resin compsn. is prep'd. by blending 5~60wt% phenolic resin selected from among polyvinylphenol resin, phenol-aralkyl resin and phenolic resin having an M.W. of 8,500~20,000, 20~70wt% bisphenol type (modified) epoxy resin, 0.01~7wt% curing catalyst (e.g. benzylidemethylamine), 3~30wt% thixotropic agent (e.g. CaCO₃) and 0~30wt% solvent. The compsn. is applied by screening to the surface of a transparent substrate which has formed transparent electrodes on the surface and has undergone orientation treatment. The print is heated at 60~100°C for 5~30min for removal of solvent and then the substrate is bonded to another substrate, followed by curing at 100~200°C for 30min~3hr to form a liquid crystal cell.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-163982

⑬ Int.Cl.

C 09 J 3/16
G 02 F 1/133
H 01 B 3/40

識別記号

125

庁内整理番号

7102-4J
8205-2H
8222-5E

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 封着用熱硬化性樹脂組成物

⑯ 特願 昭59-17165

⑰ 出願 昭59(1984)2月3日

⑱ 発明者 山瀬 幸雄 市原市有秋台東2-4

⑲ 発明者 森 厚 千葉市若松町201-181

⑳ 発明者 津田 秀雄 我孫子市中崎3825-10

㉑ 出願人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉒ 代理人 弁理士 伊藤 晴之 外1名

明 燐 著

1. 発明の名称

封着用熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.

(A) フエノール樹脂

(B) ビスフェノール型エポキシ樹脂

(C) 硬化触媒

(D) テクソトロピック性付与剤

上記(A), (B), (C)および(D)成分を配合してなる封着用熱硬化性樹脂組成物。

2. フエノール樹脂がポリビニルフェノール樹脂、フェノールアラカル樹脂、分子量が8,500ないし20,000のフェノール樹脂からなる群より選ばれた樹脂である特許請求の範囲第1項記載の封着用熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は封着用熱硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、液晶セルの製造において、透

明電極を表面に形成し、さらに配向処理をほどこした2枚のガラスまたはプラスチックをはり合わせるための作業性、接着性、封止性、耐冷熱サイクル性および液晶適性に優れた封着用熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

〔発明の従来技術とその問題点〕

一般に表示装置に利用される液晶セルは、2枚のガラスまたはプラスチック製基板を有機系のエポキシ樹脂、無機系のフリットガラス等の周辺封着剤により、所定の間隔を保ってはり合わせることにより形成される。

樹脂による封着法の代表的な例としては、スクリーン印刷により封着剤を基板にセル外周を形成するように塗布し、スペーサーを挿んで他の2枚の基板をはり合わせた後、封着剤を硬化させる方法がある。従来、周辺封着剤としては、主に2液型のエポキシ系熱硬化性樹脂組成物が用いられてきたが封着剤の組成物類が液晶に溶出するために液晶の配向の異常、液晶の劣化が多く発生した。またそれに至らないまでも液晶を駆動させるため

の電流値が経時的に増加するなど液晶セルとしての品質、品質管理の面で大きな問題が残されていた。

また、2液型エポキシ樹脂の場合、その都度秤量、混合を行わねばならないという低作業性、および誤秤重、混合不良が原因の品質低下があり、さらに2~10時間に及ぶ長時間の樹脂硬化工程を必要とするため、素材の劣化等の品質管理面、あるいはライン化が難かしい等の生産面でやはり大きな問題となっていた。

このような問題点の解決のため、一液型熱硬化性封着剤が種々検討されてきた。例えば特許公報昭58-22060、公開特許公報昭57-23669、昭58-68019、昭58-102213、昭58-102923等が提案されているが、これらは接着性が不十分のため液晶セルに外圧がかかると樹脂封着部が剥離し、内部の液晶が外部へ突出してしまう。また耐冷熱サイクルによりガラスと封着剤の接着破壊が生じ、セル中の液晶が漏洩する。また、硬化した封着剤から液晶中へ溶出する成分があるために、経時的

- 3 -

エノール型エポキシ樹脂(A)と硬化触媒(B)およびチクソトロビック性付与剤(C)を配合してなる封着用熱硬化性樹脂組成物である。

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明で用いられるエノール樹脂(A)とは、

- a) p-ヒドロキシステレンまたはプロモp-ヒドロキシステレンの重合によって得られるポリビニルフェノール樹脂、例えば丸善石油(株)の商品名レジンM、同レジンMB
- b) フエノールと、 α -ジメトキシバラキシリレンとのフリーデルクラフ反応により得られるフェノールアラカルキル樹脂、例えば三井東圧化学(株)の商品名ミレツクス-XL-225
- c) フエノールとホルムアルデヒドの縮合反応で得られる重量平均分子量8,500~20,000のフェノール樹脂、例えば三井東圧化学(株)の商品名、ミレツクスSP-1000、同ミレツクスSP-2000、同ミレツクスSP-4000

等が使用できる。このフェノール樹脂(A)は、組成物中に含まれる重量比が5~60重量%、好ま

に液晶セルの駆動電圧値が増大する等の問題があり、優れた接着性と封止性、液晶適性を有する一液型熱硬化封着剤の開発が渴望されていた。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、前述した従来の熱硬化性封着剤の欠点を解消したもので、極めて強じんな接着強度を有し、かつ優れた封着性、耐冷熱サイクル性および液晶適性を有する高品質の液晶セルを従来の製造工程よりも簡略に、しかも短時間に製造できる。封着用熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

[発明の概要]

本発明者らは、前述した点に鑑みて誠意検討を重ねた結果、特定のフェノール樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂と硬化触媒およびチクソトロビック性付与剤からなる樹脂組成物を封着剤として用い、基板にスクリーン印刷し、反対側基板を圧着した後、熱硬化することにより、本発明の所期を達成できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はフェノール樹脂(A)とビスフ

- 4 -

レッシュ10~50重量%である。

本発明で用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂(A)とは、ビスフェノール型エポキシ基本樹脂(B-1)、あるいはビスフェノール型エポキシ基本樹脂(B-1)のエポキシ基に対して反応性を有する置換基、例えばカルボキシル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基を持つ化合物によって(B-1)の有するエポキシ基の半数以内が反応したビスフェノール型変性エポキシ樹脂(B-2)である。

ここで言うビスフェノール型基本樹脂(B-1)としては、例えばビスフェノールA型樹脂として、油化シエルエポキシ(株)の商品名エピコート819、同827、同828、同834、同1001、同1002、同1004、同1007; 東都化成(株)の商品名エポナイトYD-128、同YD-134、同YD-011、同YD-001、同YD-012、同YD-7126、同YD-7128、同YD-7011、同YD-8124、同YD-8125、同YD-8126; チバガイギー(株)の商品名アラルダイドCY-252、同CY-250、同GY-260、同GY-280、同6071、

- 5 -

-622-

- 6 -

同 6084、同 6097；ダウケミカル(株)の商品名 DER-330、同 331、同 337、同 661、同 664；大日本インキ化学工業(株)の商品名エピクロロン 800、同 1010、同 1000、同 3010。

ビスフェノールF型樹脂として、

油化シエルエポキシ(株)の商品名エピコート 807；東都化成(株)の商品名エポトート YDF-170；大日本インキ工業(株)の商品名エピクロロン 830、同 831 等が使用できる。

ビスフェノール型変性エポキシ樹脂(B-2)とは、

1) ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、例えば日本曹達(株)の商品名Nisso-エポキシン EPB-13、同EPB-14、同EPB-17、同EPB-42、同EPB-44；東都化成(株)の商品名エポトート YR-102、同YR-207；エーシー・アール(株)の商品名ACRエポキシ R-1309、同X-1363、同X-1374

1) ウレタン変性エポキシ樹脂、例えば旭電化工業(株)の商品名アデカレジン EPU-4、同EPU-6、同EPU-8

- 7 -

本発明で用いられる硬化触媒(C)とは、

ベンジルジメチルアミン、トリ-2,4,6-ジメチルアミノメチルフェノール、2-ジメチルアミノメチルフェノール、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の第3級アミンおよびその塩酸塩または臭酸塩；

テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルドシルベンジルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩；

4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン；

3(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア等の容易に熱解離アミノ基を生成するような、ウレア化合物；

2-エチル-4メチルイミダゾール、1-ベンジル-2メチルイミダゾール、2-シアノエチル-2-メチル-4メチルイミダゾール、等のイミダゾール化合物およびそのトリメリット酸塩類；

BF_3 -モノエチルアミン、 BF_3 -ビペリジン、

1) オキサゾリジノン変性エポキシ樹脂、例えば、エー・シー・アール(株)の商品名ACRエポキシ R-1206、同R-1348、

2) ダイマー酸変性エポキシ樹脂、例えばエー・シー・アール(株)の商品名ACRエポキシ R-1347、同X-1368

等が使用できる。前記の各種ビスフェノール型エポキシ樹脂(B)は、単独あるいは2種以上併用して使用され、このビスフェノール型エポキシ樹脂(B)は、組成物中に含まれる重量比が20～70重量%である。なお、本発明の組成物の液化の反応は、エポキシ基とヒドロキシル基の反応が主たる反応であり、ビスフェノール型エポキシ樹脂(B)の重量比が上記最大限度の70重量%を越えると、未反応のエポキシ樹脂の残存する量が多くなり、これを用いた場合には、絶対的に液晶セルの駆動電流値が増大し好ましくない。一方、上記最少限度の20重量%より少ないと、封着剤としての接着強度が低下し好ましくない。この重量比は、さらに好ましくは30～60重量%である。

- 8 -

3

BF_3 -トリエタノールアミンなどの BF_3 -錯化合物が使用できる。

上記硬化触媒は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよく、この硬化触媒(C)は組成物中に含まれる重量比が0.01～7重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

本発明で用いられるテクソトロビック性付与剤(D)とは、

石英、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、シリカアルミナ、石綿、ベントナイト等の無機質の粉体、例えば

日本アエロジル(株)の商品名アエロジル#200、同380、同972；

芳香族ポリアミド製繊状物、例えば

日本アロマ(株)の商品名AウイツクN；

ラウリン酸またはステアリン酸のアルミニウム、カルシウム、亜鉛の塩等が使用可能である。

テクソトロビック性付与剤(D)は、組成物中に含まれる重量比が3～30重量%、好ましくは、5～25重量%である。

また、本発明における熱硬化性樹脂組成物には、物性の改質あるいは用途に応じて種々の改質添加剤を配合することができる。

例えば、液晶セル間に適当な間隔を保持させるための粒状または針状のスペーサー、接着性および耐湿性を向上させるためのシリコーン系あるいはチタネット系、その他のカッピング剤、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム等の体质顕料、さらに石油樹脂、ケトン樹脂などの改良高分子物質を配合することもできる。

また、本発明における熱硬化性樹脂組成物には、樹脂の粘度を減じたり、スクリーン印刷の作業性を向上させる目的で溶剤を使用することが可能であるが、この溶剤としては、ケトン系、エステル系、エーテル系、脂肪族又は芳香族炭化水素あるいは、塩素系炭化水素等に関する各種溶剤類でスクリーンの乳剤をおかさないものが用いられる。

溶剤の使用量は、組成物中に含まれる重量比が、0～30重量%である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物の調製に当つては、

- 11 -

ではない。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

なお、例中の部は重量部を示す。・

〔発明の実施例〕

実施例 1

平均分子量約4000のポリビニルエノール樹脂レジンM（丸善石油（株）の商品名）246部と、n-ブチルカルビトールアセテート235部をかくはん装置付きの容器にとり、かくはん溶解させる。次に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂YD-8125（東都化成（株）の商品名）392部、ビペリジン系硬化触媒AC2B50（丸善石油（株）の商品名）195部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル#380（日本アエロジルの商品名）79部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物①を得た。

実施例 2

平均分子量9000～9500のフェノール樹脂ミレックスsp-1000（三井東圧化学（株）の商品名）345

各組成の混合に溶渁機または三本ペイントローラーが使用される。

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いた液晶セル形成は、従来の樹脂による封着と同様に行われる。すなわち、基板に本発明の組成物をスクリーン印刷で塗布し、組成物が溶剤を含む場合は60～100℃で5～30分間溶剤を飛散した後、組成物が溶剤を含まない場合はそのまま、もう一枚の基板をはり合せて100～200℃で15分～5時間、好ましくは120～170℃で30分～3時間熱硬化させて液晶セルを得る。

なお、本発明による封着用熱硬化性樹脂組成物は接着性、耐冷熱サイクル性等に優れており、かつ一液型スクリーン印刷インキの形態をとるために、液晶セルの封着剤として使用されるのみでなく、他に、スクリーン印刷を使用して塗布することによって有用性を生ずる分野、例えば平板状金属またはガラスへの部品の取付け、導電性ベーストヒビクルへの応用も可能であり、液晶セルの封着用熱硬化性樹脂組成物の用途に限定されるもの

- 12 -

部とエチレンクリコールモノブチルエテール225部をかくはん装置付きの容器にとりかくはん溶解させる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828（油化シエルエポキシ（株）の商品名）146部、ビスフェノールA型変性エポキシ樹脂NissoエポキシEPB-14（日本曹達（株）商品名）260部、ベンジルジメチルアミン8部、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア4部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル#200 150部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して、本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物②を得た。

実施例 3

フェノールアラルキル樹脂、ミレックスXL-225（三井東圧化学の商品名）309部と、エチルカルビトール298部をかくはん装置付き容器にとりかくはん溶解させる。

次にビスフェノールA型変性エポキシ樹脂ACRエポキシ-R-1309（エー・シー・アール（株）の商品名）325部、イミダゾール系の硬化触媒キニ

- 13 -

-624-

- 14 -

アゾール 2E4MZ-CN (四国化成(株)の商品名) 12 部を加えてよく混合する。さらに、ステアリン酸アルミ 183 部とエポキシシランカプリング剤 KBM-403 (信越シリコーンの商品名) 12 部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物④を得た。

実施例 4

平均分子量約 4000 のポリビニルエノール樹脂 レジン M (丸善石油(株)の商品名) 246 部と n-ブチルカルビトール 235 部をかくはん接着付きの容器にとりかくはん溶解させる。次にビスフェノール F 型エポキシ樹脂 YDF-170 (東都化成(株)の商品名) 392 部、BF₃-モノエチルアミン錫体 (橋本化成(株)製) 19.5 部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル #380 79 部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して、本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物④を得た。

比較例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 828 800 部、ビスフェノール A 型変性エポキシ

樹脂エポトート YR-102 (東都化成(株)の商品名) 200 部と n-ブチルカルビトールアセテート 180 部をとり実施例 1 ~ 4 と同様にかくはん溶解させる。これにキュアゾール 2E4MZ-CN 30 部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル #200 150 部と KBM-403 10 部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して封着用熱硬化性樹脂組成物④を得た。

比較例 2

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 828 100 部、フェノールノボラツク型樹脂エピコート 152 (油化シエルエポキシ(株)の商品名) 50 部、ネオペンチルグリコールジグリシルエーテルのエポライト 1500 NP (共栄社油脂の商品名) 50 部を混合した後、三本ペイントローラーで良く混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。さらに、これにポリアミド硬化剤 トーマイド #2500 (富士化成の商品名) 50 部、2エチル-4メチルイミダゾール 1.6 部を加えて良く混合して封着用熱硬化性樹脂組成物④を得た。

- 15 -

以上の実施例、比較例で得られた① ~ ④の樹脂組成物を用いて次のようにして液晶セルの作製を行った。

まず、常法によりイオン拡散防止処理、電極形成、配向処理を行ったガラス板(厚さ 0.55mm)にスクリーン印刷により① ~ ④の樹脂組成物をセル外周の形に塗布した。次いで、① ~ ④の塗布されたガラス板を 100°C のオープン中で 10 分間放置して溶剤を蒸発させた後、(④はこの行程を経ずに)先に用いた同じ処理ガラス板を厚さ 10μm のスペーサーを挟んだ上にのせて、圧着した。これを圧着状態のままオープンで所定温度、所定時間硬化させた。

次に、真空法により液晶を封入し、2液エポキシ室温硬化型、封止剤を用いて液晶注入口を封止して液晶セルを作製した。

このようにして、作製した各々の液晶セルについて性能試験を行い、その結果を第 1 表に示した。また貯蔵性等の樹脂組成物の特性について第 1 表に併示した。

- 16 -

〔発明の効果〕

本発明で得られた封着用熱硬化性樹脂組成物は、第 1 表に示されたようにいずれも液晶セル周辺封着剤として優れて優れた接着性、封止性および耐冷熱サイクル性を有するものであり、また二液型に比べて長時間のポットライフを有することから液晶セル製造工程の省力化に寄与することは明確である。

	第 1 表					
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
樹脂組成物 A	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
ボットライフ(室温)	30日以上	10日以上	7日以上	30日以上	4日	5時間
スクリーン印刷性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
硬化温度(°)	140	150	130	140	160	120
硬化時間(時間)	1	0.5	1	1	2	6
熱硬化による印刷ラインの広がり	良好	良好	良好	良好	流れが大きく不良	良好
高温耐久性 (80°C×400時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向不良
高温高湿耐久性 (80°C, 90%RH×400時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向不良	液晶配向不良
高温高湿経時後の1) 液晶セル駆動 電流値変化率(%) (80°C, 90%RH×400時間)	8	12	19	15	760	532
耐冷熱サイクル性 (-40 ~ 80°C, 30サイクル)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向不良	液晶漏洩
接着強度(%)	4.3 ガラス破壊	4.1 ガラス破壊	4.4 ガラス破壊	4.3 ガラス破壊	2.2	3.7

1) 電流値変化率(%) = $\frac{I_A - I_0}{I_0} \times 100$ I_0 : 液晶セル初期電流値
 I_A : 80°C, 90%RH×400時間後の液晶セル電流値

2) 前記液晶セル製造に準じて同様な処理を行ったガラス板(60mm×40mm×1.7mm)の中央に巾2mm、長さ40mm、厚さ10μmとなる様、組成物を塗布し、もう一枚のガラス板を圧着し、各々第1段の条件で硬化させその引きはがし強度を測定